

PAT-NO: JP405211146A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05211146 A
TITLE: CORROSION PROTECTING METHOD OF METAL WIRING
PUBN-DATE: August 20, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YAMANAKA, MICHINARI

MURAKAMI, TOMOYASU

IMAI, HIROSHI

UEDA, SATOSHI

MATSUO, NAOTO

ENDO, MASATAKA

KUBOTA, MASABUMI

YANO, KOSAKU

NOMURA, NOBORU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04293086

APPL-DATE: October 30, 1992

INT-CL (IPC): H01L021/3205, H01L021/302

US-CL-CURRENT: 438/102

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent corrosion of metal wiring when metal wiring is left in the air, after the metal wiring is formed or after photo resist is eliminated after the metal wiring is formed, by performing etching for a single layer film composed of a metal film like an Al film or an Al alloy film or a lamination layer film of an Al film or an Al alloy film and a different kind of metal film.

CONSTITUTION: After an aluminum alloy film 3 is deposited on a silicon substrate via a BPSG film 2, photo resist 4 is formed on the aluminum alloy film 3. Etching process is performed for the aluminum alloy film 3 by using mixed gas of SiCl₄, Cl₂ and CHCl₃, thereby forming aluminum alloy wiring 5. Surface-active agent or its derivative is supplied to the aluminum alloy wiring 5, and a molecular layer having hydrophobic nature is formed on the side wall of the aluminum wiring 5.

COPYRIGHT: (C)1993, JPO&Japio

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-211146

(43)公開日 平成5年(1993)8月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/3205				
21/302	G	7353-4M	H 0 1 L 21/ 88	M
		7735-4M		

審査請求 未請求 請求項の数8(全 10 頁)

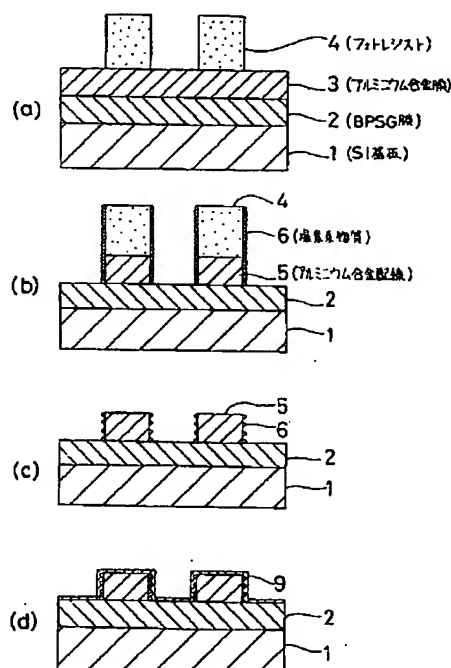
(21)出願番号	特願平4-293086	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成4年(1992)10月30日	(72)発明者	山中 通成 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平3-301652	(72)発明者	村上 友康 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(32)優先日	平3(1991)11月18日	(72)発明者	今井 宏 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(33)優先権主張国	日本(J P)	(74)代理人	弁理士 前田 弘 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属配線の腐食防止方法

(57)【要約】

【目的】 Al若しくはAl合金膜を初めとする金属膜からなる単層膜、又はAl若しくはAl合金膜と異種の金属膜との積層膜に対してエッチングを行なうことにより金属配線を形成した後に、又は金属配線形成後フォトリソストを除去した後に、金属配線を大気中に放置しても金属配線に腐食が発生しないようにする。

【構成】 シリコン基板1上にBPSG膜2を介してアルミニウム合金膜3を堆積した後、アルミニウム合金膜3の上にフォトリソスト4を形成する。アルミニウム合金膜3に対して SiCl_4 と Cl_2 と CHCl_3 との混合ガスを用いてエッチング処理をすることによりアルミニウム合金配線5を形成する。次に、アルミニウム合金配線5に対して界面活性剤又はその誘導体を供給してアルミニウム合金配線5の側壁に疎水性を有する分子層を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上に金属膜を形成する第1の工程と、

上記金属膜を塩素を含むガスを用いてドライエッチングすることにより、上記金属膜からなり所望のパターン形状を有する金属配線を形成する第2の工程と、

上記金属配線に対して界面活性剤又はその誘導体を供給することにより、上記金属配線の側壁に疎水性を有する分子層を形成する第3の工程とを有することを特徴とする金属配線の腐食防止方法。

【請求項2】 上記金属膜は、アルミニウムを主に含む単層膜、又はアルミニウムを主に含む膜とアルミニウム以外の金属の膜との積層膜であることを特徴とする請求項1に記載の金属配線の腐食防止方法。

【請求項3】 上記界面活性剤又はその誘導体はシリコン又はゲルマニウムを含んでいることを特徴とする請求項1又は2に記載の金属配線の腐食防止方法。

【請求項4】 上記界面活性剤又はその誘導体は、シラン化合物、シロキサン化合物、ジシラザン化合物、トリシラザン化合物、ヒペラジン化合物、アミノゲルマニウム化合物又はハロゲン化ゲルマニウム化合物であることを特徴とする請求項3に記載の金属配線の腐食防止方法。

【請求項5】 上記界面活性剤又はその誘導体は、上記金属配線の表面に存在する官能基と反応して上記金属配線の側壁に疎水性を有する分子層を形成する界面活性剤の誘導体であることを特徴とする請求項1又は2に記載の金属配線の腐食防止方法。

【請求項6】 上記第3の工程は、上記金属配線に対して気体状態の界面活性剤又はその誘導体を供給することにより、上記金属配線の側壁に疎水性を有する分子層を形成する工程であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の金属配線の腐食防止方法。

【請求項7】 上記第3の工程は真空状態の下で又は水を含まない環境下で行われることを特徴とする請求項6に記載の金属配線の腐食防止方法。

【請求項8】 上記第3の工程は、上記金属配線に対して液体状態の界面活性剤又はその誘導体を供給することにより、上記金属配線の側壁に疎水性を有する分子層を形成する工程であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の金属配線の腐食防止方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体基板の表面に形成されるLSI等の金属配線の腐食防止方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】LSI等の配線材料としては、Al膜、Al-Si、Al-Cu、Al-Si-Cu等のAl合金膜、又は、Al合金膜と、チタン膜、窒化チタン膜、

タングステン膜若しくはチタンタングステン膜との積層膜（以下、上記の膜を総称してAlを主として含む膜と称する。）が用いられている。

【0003】このような金属配線は、半導体基板の上に形成されたAlを主として含む膜を塩素系のガス例えば例えばBCl₃、SiCl₄、Cl₂、CHCl₃等によりエッチングすることによって形成される。

【0004】図7(a)～(c)は、金属配線としてアルミニウム合金を用いた場合の従来のドライエッチング工程を示す。

【0005】まず、図7(a)に示すように、シリコン基板1の上にホウ素及びリンを含むシリコン酸化膜（以下、BPSG膜と略す。）2を形成した後、該BPSG膜2の上にアルミニウム合金膜3を形成し、その後、アルミニウム合金膜3の上にフォトレジスト4を形成する。具体的には、シリコン基板1上にCVD法によりBPSG膜を700nm堆積させた後、BPSG膜2の上にスパッタ法により1%のSi及び0.5%のCuを含むアルミニウム合金（以下、Al-Si(1%) - Cu(0.5%)と略す。）よりなるアルミニウム合金膜3を800nm堆積させる。その後、アルミニウム合金膜3の上にレジスト膜を塗布した後、該レジスト膜に対してフォトリソグラフィーを行なうことにより所望のパターン形状のフォトレジスト4を形成する。

【0006】次に、図7(b)に示すように、フォトレジスト4をマスクとし、例えばSiCl₄、Cl₂、CHCl₃等の塩素系ガスを混合したガスを用いて、反応性イオンエッチング法によりアルミニウム合金膜3をエッチングし、所望のパターン形状を有するアルミニウム合金配線5を形成する。この際、フォトレジスト4及びアルミニウム合金配線5の側壁には、残留塩素及びAlCl₃等の塩素化合物からなる多量の塩素系物質6が付着している。エッチング終了後に、アルミニウム合金配線5に対して何等の表面処理を施すことなくシリコン基板1を大気中に取り出すと、フォトレジスト4及びアルミニウム合金配線5に付着した塩素系物質6と大気中の水分とが反応して、アルミニウム合金配線5の腐食を起こす場合があり、このような腐食はアルミニウム合金配線の断線や半導体装置の信頼性の低下という大きな問題になる。

【0007】そこで、従来は、アルミニウム合金膜3に対するエッチングが終了した後、アルミニウム合金配線5を大気に晒すことなくシリコン基板1を別のチャンバー内に搬送する。そして、該チャンバー内で酸素プラズマにより、図7(c)に示すように、残留塩素が多量に付着しているフォトレジスト4を除去すると共にアルミニウム合金配線5の側壁に付着した塩素系物質6の大部分を除去した後に、シリコン基板1を大気中に取り出していた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の酸素プラズマを用いる方法では、アルミニウム合金配線の腐食を完全に抑制することはできなかった。その理由は、上記の酸素プラズマを用いる方法によると、フォトレジスト4及びシリコン基板1の表面に付着した塩素系物質6の大部分は除去できるが、アルミニウム合金配線5の粒界中に入り込んだ塩素原子は除去することができず、この塩素原子が大気中の水分と反応するためである。

【0009】なお、シリコン基板の表面処理方法としては、特開平2-113523号に記載された技術が知られているが、この技術は、コンタクトホールの特性の向上のためのものであり、パターン形成した金属配線の腐食防止については全く考慮されていない。

【0010】本発明は、上記問題点に鑑み、金属膜例えばアルミニウムを主として含む金属の膜に対してエッチングを行なうことにより金属配線を形成した後に、又は金属配線形成後フォトレジストを除去した後に、金属配線を大気中に放置しても金属配線に腐食が発生しないようにすることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、請求項1の発明は、塩素を含むガスを用いてドライエッチングすることにより形成された金属配線の側壁に疎水性を有する分子層を形成するものである。

【0012】具体的に請求項1の発明が講じた解決手段は、金属配線の腐食防止方法を、半導体基板上に金属膜を形成する第1の工程と、上記金属膜を塩素を含むガスを用いてドライエッチングすることにより上記金属膜からなり所望のパターン形状を有する金属配線を形成する第2の工程と、上記金属配線に対して界面活性剤又はその誘導体を供給することにより上記金属配線の側壁に疎水性を有する分子層を形成する第3の工程とを有する構成とするものである。

【0013】請求項2の発明は、請求項1の発明における金属膜がアルミニウムを主に含む金属に対して特に効果があるという知見に基づき、請求項1の金属膜を、アルミニウムを主に含む単層膜、又はアルミニウムを主に含む膜とアルミニウム以外の金属の膜との積層膜に限定するものである。

【0014】請求項3の発明は、金属配線の側壁に疎水性を有する分子層を形成した場合の弊害をなくすために、請求項1又は2における界面活性剤又はその誘導体はシリコン又はゲルマニウムを含んでいるという構成を付加するものである。

【0015】請求項4の発明は、請求項3の構成に、上記界面活性剤又はその誘導体は、シラン化合物、シロキサン化合物、ジシラザン化合物、トリシラザン化合物、ピベラジン化合物、アミノゲルマニウム化合物又はハロゲン化ゲルマニウム化合物であるという限定を付加する

ものである。

【0016】請求項5の発明は、金属配線の側壁に形成される分子層の上記側壁への付着を強固にするために、請求項1又は2における界面活性剤又はその誘導体は、上記金属配線の表面に存在する官能基と反応して上記金属配線の側壁に疎水性を有する分子層を形成する界面活性剤又はその誘導体であるという構成を付加するものである。

【0017】請求項6の発明は、新たな設備を設けることなく、金属配線に対して界面活性剤又はその誘導体を供給できるようにするために、請求項1〜5の構成に、上記第3の工程は、上記金属配線に対して気体状態の界面活性剤又はその誘導体を供給することにより、上記金属配線の側壁に疎水性を有する分子層を形成する工程であるという構成を付加するものである。

【0018】請求項7の発明は、上記第3の工程を上記第2の工程と同じ装置内で行なうことができるようにするために、請求項6の構成に、上記第3の工程は真空状態の下で又は水を含まない環境下で行われるという構成を付加するものである。

【0019】請求項8の発明は、液体状態の界面活性剤又はその誘導体を用いて分子層を形成するために、請求項1〜5の構成に、上記第3の工程は、上記金属配線に対して液体状態の界面活性剤又はその誘導体を供給することにより、上記金属配線の側壁に疎水性を有する分子層を形成する工程であるという構成を付加するものである。

【0020】

【作用】請求項1の構成によると、第3の工程において、金属配線に対して界面活性剤又はその誘導体が供給され金属配線の側壁に疎水性を有する分子層が形成されるため、塩素を含むガスによりドライエッチングされ側壁に残留塩素或いは塩素化合物が付着した金属配線を大気中に取り出しても、疎水性を有する分子層によって大気中の水分と金属配線の側壁との反応が阻止される。

【0021】請求項2の構成によると、上記金属膜がアルミニウムを主に含む単層膜又はアルミニウムを主に含む膜とアルミニウム以外の金属の膜との積層膜であるため、金属配線が塩素系ガスにより特に腐食され易いアルミニウムを主に含む金属により形成されていても、金属配線の腐食を確実に防止することができる。

【0022】請求項3又は4の構成によると、上記界面活性剤又はその誘導体はシリコン又はゲルマニウムを含んでいるため、金属配線の側壁に疎水性を有する分子層を形成しても、該分子層の形成に伴う弊害が発生し難い。

【0023】請求項5の構成によると、上記界面活性剤又はその誘導体は上記金属配線の表面に存在する官能基と反応して上記金属配線の側壁に疎水性の分子層を形成する界面活性剤又はその誘導体であるため、分子層が金

属配線に強固に付着する。

【0024】請求項6の構成によると、上記金属配線に対して気体状態の界面活性剤又はその誘導体を供給することにより上記金属配線の側壁に疎水性を有する分子層を形成するため、疎水性を有する分子層を形成するために新たな設備を設ける必要がない。

【0025】請求項7の構成によると、上記第3の工程は真空状態の下で又は水を含まない環境下で行われるため、第3の工程を第2の工程と同じ装置内で行うことができる。

【0026】請求項8の構成により、上記金属配線に対して液体状態の界面活性剤又はその誘導体を供給することにより上記金属配線の側壁に疎水性を有する分子層を形成するため、液体状態の界面活性剤又はその誘導体を用いて疎水性を有する分子層を形成することができる。

【0027】

【実施例】まず、本発明を説明する前提として、金属配線に腐食が発生するメカニズムを図8に基づいて説明する。

【0028】アルミニウム膜若しくはアルミニウム合金膜からなる単層膜、又はアルミニウム若しくはアルミニウム合金と異種の金属との積層膜からなる金属配線に発生する腐食は、基本的にはエッチングに用いる塩素系ガスに起因する残留塩素及び塩素化合物と、大気中の水分との反応により起きる。

【0029】図8(a)に示すように、シリコン基板1の表面に形成されたシリコン酸化膜1aの上には、塩素系ガスによるドライエッチングによってアルミニウム合金配線5が形成されている。このアルミニウム合金配線5及び該アルミニウム合金配線5を形成するのに用いたフォトレジスト4の表面には、ドライエッチング用の塩素系ガスに起因する残留塩素及び塩素化合物からなる塩素系物質6が付着している。

【0030】アルミニウム合金配線5が形成されているシリコン基板1を大気中に取り出すと、図8(b)に示すように、アルミニウム合金配線5の表面に付着している塩素系物質6は大気中の水分7と反応し、図8(c)に示すように、塩素を含む液滴8が生じる。この液滴8*

*とアルミニウム合金配線5中のアルミニウムとの反応によって、 $Al(OH)_3$ 、 $AlCl_3 \cdot (H_2O)_x$ 等が生成され、腐食が起きる。

【0031】アルミニウム合金配線5に添加物が含まれている場合、又はアルミニウム合金配線5がアルミニウム合金と異種金属との積層膜である場合には、塩素を含む液滴8を介して異種の金属間に局部電池が形成され、電池作用によって腐食がより促進される場合もある。

【0032】以下、本発明の第1実施例を図1(a)～(d)に基づき説明する。第1実施例においては、配線金属としてはアルミニウム合金配線5が用いられている。第1実施例は、シリコン基板1の表面にアルミニウム合金配線5を形成した後、フォトレジスト4を除去し、その後、界面活性剤又はその誘導体としてのHMD S(ヘキサメチルジシラザン)により表面処理をおこなう方法である。

【0033】以下、第1実施例を詳しく説明する。

【0034】まず、図1(a)に示すように、シリコン基板1の表面にCVD法によって厚さ700nmのBP SG膜2を形成した後に、BP SG膜2の表面にスパッタ法によって1%のSi及び0.5%のCuを含む厚さ800nmのアルミニウム合金膜3を形成する。その後、アルミニウム合金膜3の表面にレジスト膜を塗布した後、該レジスト膜4にフォトリソグラフィを行なうことにより所望のパターン形状のフォトレジスト4を形成する。

【0035】次に、図1(b)に示すように、フォトレジスト4をマスクとして、 $SiCl_4$ と Cl_2 と $CHCl_3$ との混合ガスを用い、例えば以下の(表1)の条件で反応性イオンエッチング法を行なうことによって、アルミニウム合金膜3をエッチングし、所望のパターン形状のアルミニウム合金配線5を形成する。この際、フォトレジスト4及びアルミニウム合金配線5の表面には、残留塩素及び $AlCl_3$ 等の塩素化合物からなる塩素系物質6が付着している。

【0036】

【表1】

	$SiCl_4$	Cl_2	$CHCl_3$	N_2
ガス流量(sccm)	100	20	20	100
圧力(Pa)	35			
RF Power	300			
時間(秒)	180			

次に、アルミニウム合金配線5が大気に晒されないようにしてシリコン基板1を反応室に移動し、図1(c)に示すように、酸素プラズマを用いてフォトレジスト4を除去する。この酸素プラズマによる処理を行なうことによって多くの塩素系物質6が除去されるが、一部の塩素※50

※系物質6は除去されずに残る。

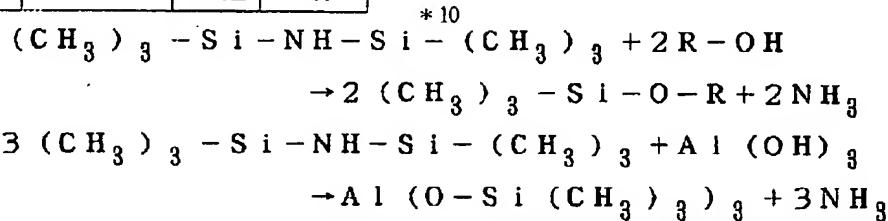
【0037】次に、図1(d)に示すように、HMD Sを用いてアルミニウム合金配線5の表面に対して処理を行なう。HMD Sを用いた表面処理は、エッチングチャンバー、ロードロック室、又はエッチングチャンバー以

外の処理チャンパー等で行われ、フローメーター又はマスフローコントローラーを介してHMDSを導入するものである。処理は例えば以下に示す(表2)のような条件で行なうことが好ましく、飽和蒸気圧(25°C、13 Torr)以下の分圧で行われることが好ましい。

【0038】

【表2】

反応温度	HMDS流量	圧力	反応時間
130°	5 sccm	1気圧	5分



HMDSはシリコン基板1及びアルミニウム合金配線5の表面の水酸基と室温で容易に反応し、数オングストロームから数十オングストローム程度の膜厚を有し、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ という官能基を表面に有する分子層としての疎水性膜9がアルミニウム合金配線5の表面形成される。アルミニウム合金配線5の表面に残留してい※

* HMDSはシリコン基板1の表面に付着した水酸基(OH基)又は $\text{Al}(\text{OH})_3$ と以下の(化1)に示す反応を起こし、アルミニウム合金配線5の表面には数オングストロームから数十オングストローム程度の膜厚の疎水性膜9が形成される。

【0039】

【化1】

*10

※ 塩素系物質6は、疎水性膜9により覆われているため、大気中の水分とは以下の(化2)の反応を起こさない。アルミニウム合金配線5が腐食することはない。

【0040】

【化2】

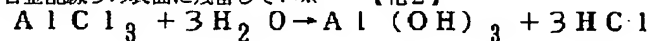
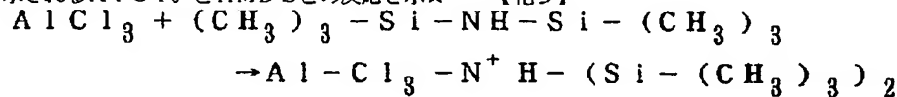


図2(a)及び(b)は、アルミニウム合金配線5の表面部とHMDSとの反応の概念図である。図2(a)は(化1)で示されるアルミニウム合金配線5の表面部の水酸基とHMDSとの反応を示し、図2(b)は以下の(化3)で示される AlCl_3 とHMDSとの反応を示★

★している。HMDSはルイス塩基であり、 AlCl_3 は強力なルイス酸であるために、(化3)に示すような反応が起こるのである。

【0041】

【化3】



これらの反応により、アルミニウム合金配線5の表面は $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ という疎水性を有するメチル基が並んだ分子層によって覆われた状態となり、アルミニウム合金配線5の表面には疎水性膜9が形成されている。この処理を行なうことにより、酸素プラズマ処理により除去できなかった残留塩素及び塩素化合物からなる塩素系物質6が表面に付着したアルミニウム合金配線を大気中に晒しても、塩素系物質6が大気中の水分と反応して腐食が発生するという事態は生じない。

【0042】図3はHMDSによる表面処理を行なった場合の腐食抑制効果を示している。この評価に用いた試料は次によりして得た。すなわち、シリコン酸化膜1a上に形成された膜厚0.7μmの $\text{Al}-\text{Si}$ (1%) $-\text{Cu}$ (0.5%)膜に対して塩素系ガスを用いるドライエッチングを行なった後、シリコン基板1を真空下で他の反応室に移し、該反応室内で酸素プラズマによってフォトリソスト4の除去を行なってアルミニウム合金配

☆線を得た。このアルミニウム合金配線の配線幅は0.6μmである。

【0043】このアルミニウム合金配線に対してHMDSを用いた表面処理を2種の時間で行なった試料と、HMDSによる表面処理を行なわなかった試料とをそれぞれ48時間大気中に放置した後に、アルミニウム合金配線の腐食数を比較した。HMDSによる表面処理方法は、HMDSを充填させた容器に試料を導入し、気体状態のHMDSとアルミニウム合金配線とを反応させることによって行なった。

【0044】測定方法としては、アルミニウム合金配線の腐食箇所を光学顕微鏡で観察しながら腐食数を目視にて数えた。観察を行なった視野は22.5mm²である。

【0045】HMDSによる表面処理を行なったものでは処理時間が5分のももの10分のももの観察視野内に腐食箇所は見られなかった。このことからHMDSを用

いた表面処理がアルミニウム金属配線の腐食を抑制したことは明かである。

【0046】尚、上記第1実施例においては、金属配線がアルミニウム合金配線である場合であったが、本発明に係る金属配線の腐食防止方法は、金属配線が、A1膜若しくはA1以外のメタル膜からなる単層膜、又はA1膜若しくはA1合金膜と異種のメタル膜との積層膜に対して塩素系のガスを用いてドライエッチングをした場合にも同様の効果が得られる。

【0047】また、上記第1実施例においては、HMD S 10 による表面処理方法は気体状態のHMDSを用いて行なったが、液体状態のHMDSをスピコーターを用いて塗布する方法を用いても同様の効果は得られる。

【0048】また、HMDSによる処理時に、シリコン基板1を加熱すると、HMDSとアルミニウム合金配線5の表面との反応が促進される。

【0049】さらに、上記第1実施例においては、界面活性剤又はその誘導体としては、HMDSを用いたが、これに代えて、シラン化合物、シロキサン化合物、ジシラザン化合物、トリシラザン化合物、ヒペラジン化合物、20 アミノゲルマニウム化合物、ハロゲン化ゲルマニウム化合物を用いてもよい。

【0050】以下、本発明の第2実施例を図4(a)～(d)に基づき説明する。第2実施例においては、配線金属としてはアルミニウム合金配線5が用いられている。第2実施例は、シリコン基板1の表面にアルミニウム合金配線5を形成した後、界面活性剤又はその誘導体としてのHMDSにより表面処理を行ない、その後、フォトレジスト4を除去する方法である。つまり、第1実施例ではフォトレジスト4を除去した後にHMDSによる表面処理を行なったのに対し、第2実施例ではフォトレジスト4を除去する前にHMDSによる表面処理を行 30 になっている。

【0051】以下、第2実施例を詳しく説明する。

【0052】まず、図4(a)に示すように、シリコン基板1の表面にCVD法によって厚さ700nmのBP SG膜2を形成する。BP SG膜2の表面にスパッタ法によって1%のSi及び0.5%のCuを含む厚さ800nmのアルミニウム合金膜3を形成する。アルミニウム合金膜3の表面にレジスト膜を塗布した後、該レジスト膜4にフォトリソグラフィを行なうことにより所望のパターン形状のフォトレジスト4を形成する。

【0053】次に、図4(b)に示すように、フォトレジスト4をマスクとして、 SiCl_4 と Cl_2 と CHCl_3 との混合ガスを用いて反応性イオンエッチング法を行なうことにより、アルミニウム合金膜3をエッチングし、所望のパターン形状のアルミニウム合金配線5を形成する。この際、フォトレジスト4及びアルミニウム合金配線5の表面には、残留塩素及び AlCl_3 等の塩素化合物からなる塩素系物質6が付着している。

【0054】次に、アルミニウム合金配線5が大気に晒されないようにしてシリコン基板1を反応室に移動し、図4(c)に示すように、アルミニウム合金配線5及びフォトレジスト4の表面にHMDSを用いて疎水性膜9を形成する。

【0055】次に、図4(d)に示すように、酸素プラズマによりフォトレジスト4を除去する。アルミニウム合金配線5の表面に残留している塩素系物質6は、疎水性膜9により覆われているため、大気中の水分と反応を起こさないので、アルミニウム合金配線5が腐食することはない。

【0056】図5は、第2実施例の方法によってHMDSによる表面処理を行なった場合と、HMDSによる表面処理を行なわなかった場合とについて、アルミニウム合金配線5の腐食の状態を比較した光学顕微鏡写真である。両方ともアルミニウム合金膜3に対するドライエッチングを行なうことによりアルミニウム合金配線5を形成した後であってフォトレジスト4を除去する前に、シリコン基板1を大気中に96時間放置した後の写真である。HMDSによる表面処理を行なったものにおいては腐食が全く見られなかったのに対し、HMDSによる表面処理を行なわなかったものは多数の腐食箇所が見られた。このことから第2実施例の方法もアルミニウム合金配線の腐食抑制に大きな効果があることがわかる。

【0057】図6は、配線長19.8 μm で配線幅0.7 μm のアルミニウム合金配線及び配線長19.8 μm で配線幅0.8 μm のアルミニウム合金配線を形成し、これらのアルミニウム合金配線に対して異なる3つの処理方法を行ない、金属配線形成後96時間大気中に放置した後に、金属配線の歩留りを比較した結果を示している。上記3つの処理方法とは、HMDSによる表面処理を行なったもの、酸素プラズマによる表面処理を行なったもの、何ら処理を行なわなかったものである。歩留りが大きいということは腐食による断線が少ないことを示しており、HMDSによる表面処理を行なうと、腐食による金属配線の断線が防止できるという効果を得られることがわかる。

【0058】尚、上記第2実施例においては、金属配線がアルミニウム合金配線である場合であったが、本発明に係る金属配線の腐食防止方法は、金属配線が、A1膜若しくはA1以外のメタル膜からなる単層膜、又はA1膜若しくはA1合金膜と異種のメタル膜との積層膜に対して塩素系のガスを用いてドライエッチングをした場合にも同様の効果が得られる。

【0059】また、上記第2実施例においては、HMDSによる表面処理方法は気体状態のHMDSを用いて行なったが、液体状態のHMDSをスピコーターを用いて塗布する方法を用いても同様の効果は得られる。

【0060】さらに、上記第2実施例においては、界面 50 活性剤又はその誘導体としては、HMDSを用いたが、

11

これに代えて、シラン化合物、シロキサン化合物、ジシラザン化合物、トリシラザン化合物、ヒベラジン化合物、アミノゲルマニウム化合物、ハロゲン化ゲルマニウム化合物を用いてもよい。

【0061】

【発明の効果】請求項1の発明に係る金属配線の腐食防止方法によると、金属配線に対して界面活性剤又はその誘導体が供給され金属配線の側壁に疎水性を有する分子層が形成されているため、塩素を含むガスによりドライエッチングされ側壁に残留塩素或いは塩素化合物が付着した金属配線を大気中に取り出しても、疎水性を有する分子層によって大気中の水分と金属配線の側壁との反応が阻止されるので、金属配線の腐食を確実に防止することができる。

【0062】請求項2の発明に係る金属配線の腐食防止方法によると、金属膜はアルミニウムを主に含む単層膜又はアルミニウムを主に含む膜とアルミニウム以外の金属の膜との積層膜であるため、金属配線が塩素系ガスにより特に腐食され易いアルミニウムを主に含む金属によって形成されている場合でも、金属配線の腐食を防止することができる。

【0063】請求項3又は4の発明に係る金属配線の腐食防止方法によると、界面活性剤又はその誘導体はシリコン又はゲルマニウムを含んでいるため、金属配線の側壁に分子層を形成しても、該分子層の形成に伴う弊害が発生し難い。

【0064】請求項5の発明に係る金属配線の腐食防止方法によると、界面活性剤又はその誘導体は金属配線の表面に存在する官能基と反応して該金属配線の側壁に疎水性を有する分子層を形成する界面活性剤又はその誘導体であるため、分子層が金属配線に強固に付着するので、金属配線に対する優れた腐食防止効果を得ることができる。

【0065】請求項6の発明に係る金属配線の腐食防止方法によると、金属配線に対して気体状態の界面活性剤又はその誘導体を供給することにより金属配線の側壁に疎水性を有する分子層を形成するため、疎水性を有する分子層を形成するために新たな設備を設ける必要がないので、コストアップを招くことなく金属配線の腐食を防止することができる。

【0066】請求項7の発明に係る金属配線の腐食防止方法によると、第3の工程は真空状態の下で又は水を含まない環境下で行われるため、第3の工程を第2の工程と同じ装置内で行なうことができるので、金属配線が形成された半導体基板を移送する必要がない。

【0067】請求項8の発明に係る金属配線の腐食防止

12

方法によると、金属配線に対して液体状態の界面活性剤又はその誘導体を供給することにより金属配線の側壁に疎水性を有する分子層を形成するため、液体状態の界面活性剤又はその誘導体を用いて疎水性を有する分子層を形成することができるので、金属配線の腐食防止を簡易に行なうことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(d)は本発明の第1実施例に係る金属配線の腐食防止方法の各工程を説明する断面図である。

【図2】アルミニウム合金配線の表面部とヘキサメチルジシラン(HMDS)との反応の概念を示す模式図であって、(a)はアルミニウム合金配線の表面の水酸基とHMDSとの反応を示し、(b)はアルミニウム合金配線の表面の塩化アルミニウムとHMDSとの反応を示している。

【図3】上記第1実施例の方法によってHMDSによる表面処理を行なった場合の腐食抑制効果を説明する図である。

【図4】(a)～(d)は本発明の第2実施例に係る金属配線の腐食防止方法の各工程を説明する図である。

【図5】上記第2実施例によってHMDSによる表面処理を行なった試料とHMDSによる表面処理を行わなかった試料とについて、アルミニウム合金配線の腐食状態を比較するための光学顕微鏡写真である。

【図6】上記第2実施例の方法によってHMDSによる表面処理を行なった試料とHMDSによる表面処理を行わなかった試料とをそれぞれ金属配線形成後96時間大気中に放置した場合のアルミニウム合金配線の歩留まりを比較した図である。

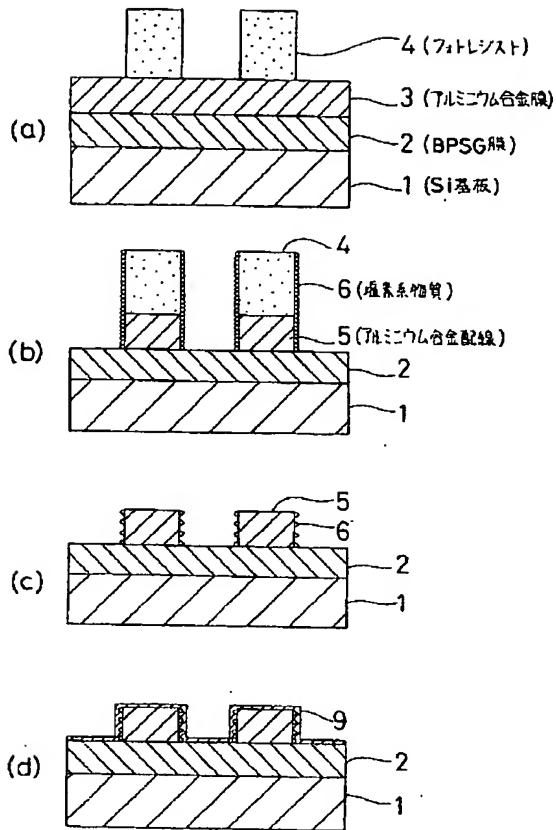
【図7】従来から行われているアルミニウム合金配線の形成工程及び酸素プラズマによる処理工程を示す断面図である。

【図8】アルミニウム合金配線に腐食が発生するメカニズムを説明する概念図である。

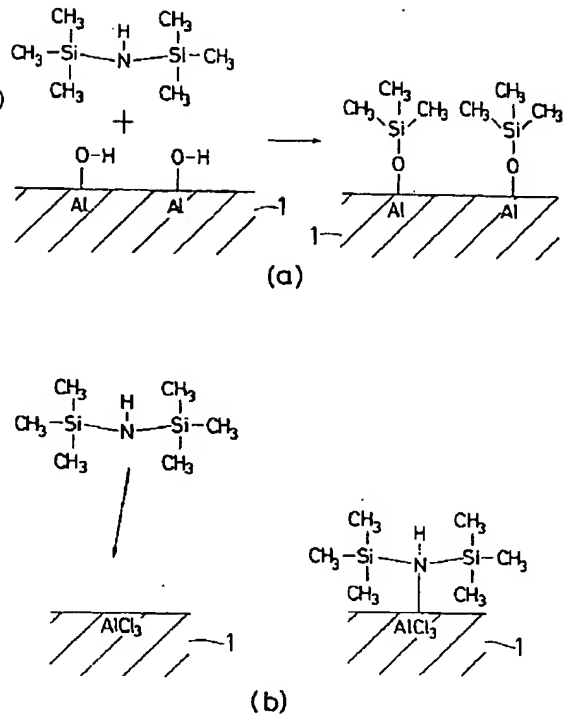
【符号の説明】

- 1 シリコン基板
- 2 BPSG膜
- 3 アルミニウム合金膜
- 4 フォトレジスト
- 5 アルミニウム合金配線
- 6 塩素系物質
- 7 水分
- 8 液滴
- 9 疎水性膜

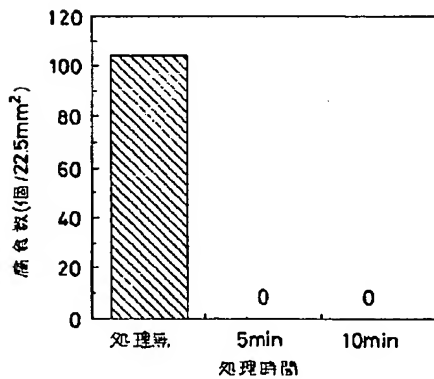
【図1】



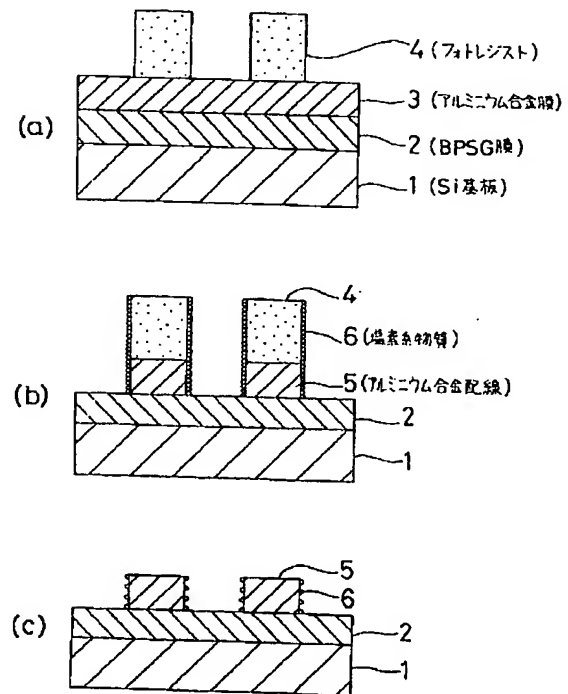
【図2】



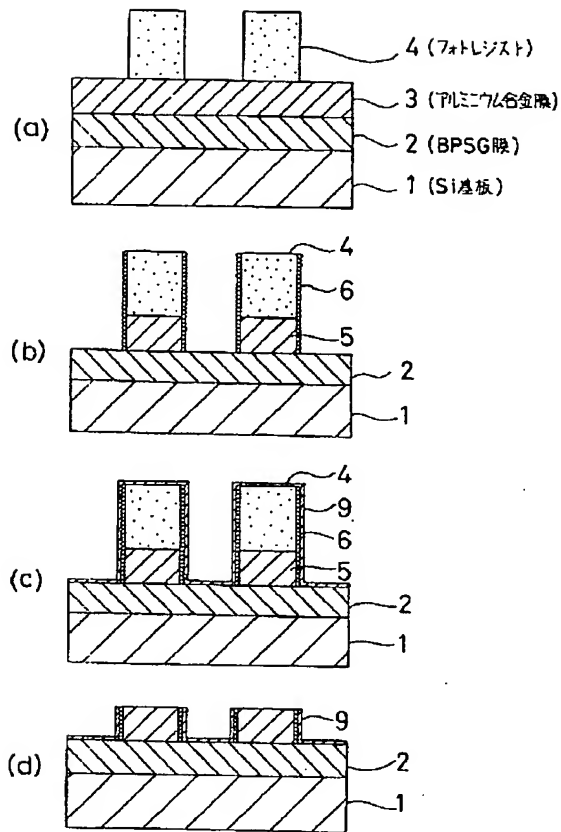
【図3】



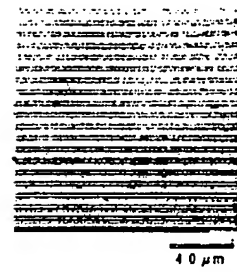
【図7】



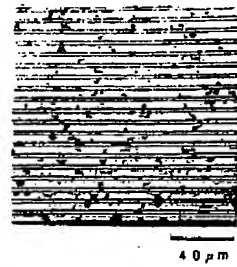
【図4】



【図5】

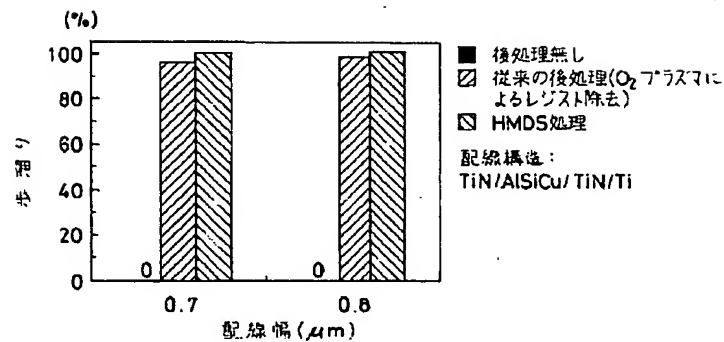


HMDsによる処理を行ったもの

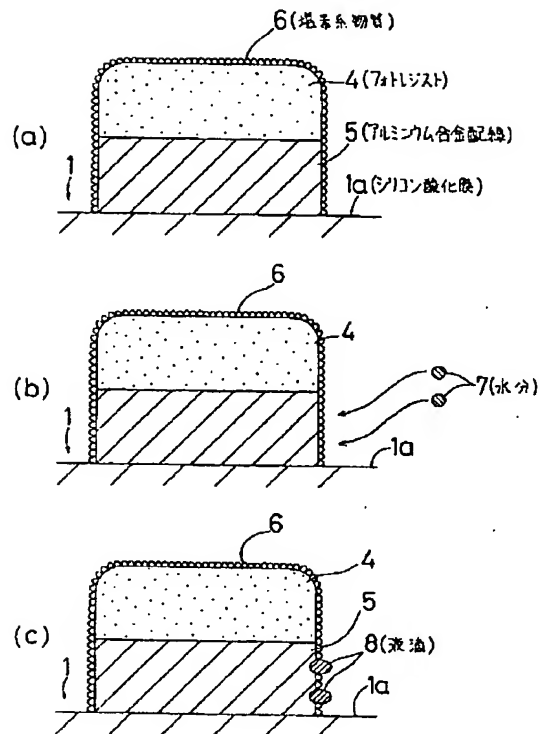


HMDsによる処理を行わなかったもの

【図6】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 上田 聡
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (72)発明者 松尾 直人
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (72)発明者 遠藤 政孝
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内

(72)発明者 久保田 正文
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (72)発明者 矢野 航作
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (72)発明者 野村 登
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内